

方向性珪素鋼板の製造工程におけるMnSとAINの制御に関する研究

著者	小泉 眞人
号	444
発行年	1979
URL	http://hdl.handle.net/10097/11393

氏 名	こ 泉 眞 人
授 与 学 位	工 学 博 士
学位 授 与 年 月 日	昭和 54 年 5 月 2 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 27 年 3 月 東北大学工学部金属工学科卒業

学 位 論 文 題 目	方向性珪素鋼板の製造工程における MnS と AlN の 制御に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 大平 五郎 東北大学教授 西沢 泰二 東北大学教授 萬谷 志郎

論 文 内 容 要 旨

珪素鋼を冷延と焼鈍を組合せ、再結晶させる方法によって、(110)〈001〉集合組織を持った一方向性珪素鋼板の生産が始まったのは、我が国でも既に30年近く昔の事である。しかしその間には多くの改良工夫が行われ、今では製品の質、量共に世界一の生産を行っている。この事は本邦独自の研究成果の積上げの結果であって、複雑な製造工程を一つ一つ原理的に解明し、製造工程の改良が行われたからである。

一方向性珪素鋼板の製造技術には二、三の主要な問題点があつて、当初は現象的には把握されていても、原理的には不明確な事が多く、多くの推論を交えて、一応の製造原理のストーリーが組立てられていた。集積度の高い(110)〈001〉集合組織を作る方法の原理が明らかとなった後にも、その時の再結晶の抑制剤としての不純物の効果は極めて複雑で、依然として明確に説明されたものは無く、電子顕微鏡やX線マイクロアナライザー、そして介在物の状態別分析法等の発達によって、漸く部分的に解明される様になった。集積度の高い(110)〈001〉集合組織を得るためには、一次再結晶粒の正常粒成長を阻止するため、不純物は500Å以下の極めて微細な分散相として存在している事が必要と考えられている。しかもこの様な不純物粒子は最終焼鈍工程で成長粗大化することによって、900～1100℃程度の温度範囲で結晶粒成長の抑制効果を失い、そして二次再結晶を完了した後には分解して消失し、残留する置換型原子は磁性に悪影響を与えないか、或るいは出来得れば磁性を向上する様な元素で構成されている化合物である事が必要と

考えられた。これらの化合物は各種の窒化物、炭化物、硫化物が考えられるが、更に有効量が取扱容易な範囲にあり、出来得れば通常製鋼作業で取扱っている種類の元素からなり、毒性に問題なく、経済性も満足する必要があるが、現在使用されているMnS、AlN等は殆んどこれらの条件を満たしていると考えられる。

本研究ではこの様な目的の分散相に使用されているMnS、AlNについて製造工程の各段階における状態を詳細に調べ、その制御の方法を研究したものである。分散相の状態は製造工程の初期に溯って考える事が不可欠であって、先ず厚いインゴットやスラブ中のMnS、AlNを抽出レプリカで観察する技術を確立し、次に色々な製造条件の下での各工程における状態との関連を調べた。方向性珪素鋼板は長い製造工程を経て、多くの要素が絡み合った条件下で製造されるから、MnSやAlNを溶鋼の段階から最終焼鈍の段階まで完全に追跡することは不可能に近いが、試験的に出来るだけ単純化した製造工程の中で、一つ前の段階の工程から次の工程までの間の状態の変化は明確にする事が出来た。又長い製造工程の中にあって、分散相の状態の制御に関して特に重要と考えられる工程を重点的に調べる事により、分散相の殆どの状態を明らかにする事が出来た。

熱間圧延前の高温スラブ加熱によるMnSやAlNの溶体化処理工程はインゴットの時代から連铸化の進む現在までも必須の工程として考えられているが、連铸スラブを出発素材とした製造工程では大きな検討課題であった。通常の連铸スラブは殆ど柱状晶の粗い結晶からなっている。この様なスラブはMnSを固溶するため高温に加熱すると、粗い結晶粒は更に大きく成長し、熱間圧延後も(100)〈011〉方位を持った結晶となり、再結晶し難く、磁性を著しく悪くすることが知られている。そのため連铸材では安易に高温スラブ加熱を行う事が出来ず、現在よりも磁性の良い製品を作るプロセスの組立にも、又経済的にそして省エネルギー的観点から有利なプロセスの組立にも詳細に研究する必要があった。又珪素鋼の成分組成については、MnSやAlNの固溶と微細分散を促進する工程に関連して、 r 相の制御の問題があった。磁性を良くするため、製品では出来るだけ炭素含有量が低くなる様に脱炭しておかねばならぬが、途中工程では微細なMnSやAlNのサイズや分散状態を制御するために不可欠の元素と考えられ、MnS、AlNと r 相の量、分散状態との関連を明確にすることによって、少量の分散相を上手に有効に活用する必要があった。

第1章は緒言であり、珪素鋼板の発達史から、方向性珪素鋼板の製造法の概要を述べ、更に関連する過去の研究の経緯並びに、本研究を行うに致った背景、そして本研究の目的と意義について述べている。

第2章 3%Si鋼中のMnSとAlNの同定法

本研究の実験手段の中心となった電子顕微鏡による観察と同定のために信頼度の高い抽出レプリカの作製法について述べている。即ち従来の分析技術が総含有量の把握に努力して来たのと異なり、材料の極めて微小範囲の介在物の分散状況、大きさ、形態を正確に捉え、且つ正確に化合物の種類を同定しようとしたもので、レプリカ剥離技術の確実さに対する条件も併せて検討し、

予備実験的に珪素鋼板中のMnSとAlNの抽出レプリカの採取条件を明らかにしている。まずMnSについてはMnSの自然電極電位を各種電解液について測定して、電解分離条件を求め、実際にレプリカを採取して、電子顕微鏡観察を行い、抽出レプリカの良否を判断し、最適抽出レプリカ作製法を決めている。又AlNについては沃素メタノール法を基本として、電子顕微鏡観察結果の再現性の良い方法を検討し、少量の陰イオン界面活性剤を腐蝕液に添加したものをを用い、信頼度の高い抽出レプリカを得ることを述べている。

第3章 大型鋼塊中のMnSと製造工程におけるMnSの状態

インゴットの様な徐冷された大型鋼塊中のMnSの挙動のシミュレーション実験として、炉中で冷却速度を制御した小鋼塊を用い、色々なサイズ、形態のMnSについて生成時期の熱力学的考察を行い、大型徐冷鋼塊中でも光学顕微鏡的な大きなⅢ型MnS以外に、多角型で1 μ 前後の小さいMnSが1300～1250℃の間の冷却過程で生成し、結晶粒界又は結晶粒内の垂粒界に多数存在する事を認めた。これらのMnSは溶体化処理を行わないで、低い温度で熱延し、次で冷延して、中間焼鈍を終えた段階では殆ど1000Å程度の粒子となる。これはMnS自身が熱延され、再結晶し、破碎又は冷延されて再結晶する事を繰返したからと考えられる。しかし微細粒子となったMnSも最初のインゴットの段階で大きかったもの程、後で細かくなっても集団的に存在している。この様な状態から更に二次冷延と脱炭焼鈍を行うとMnSの微細化と分散は進むが、500Å程度より小さい粒子は殆どなく、二次再結晶のインヒビターとしての効果は充分得られない。従ってインゴットを出発素材とする時は、一度高温に加熱し、MnSを地に固溶し、再度析出させる工程を通さない限り、MnS粒子は有効なサイズ、分散状態とはなり得ないと言う事と、冷延が一回だけの時は後の工程でMnS粒子はそれ以上微細化する事はないから、熱延板の段階でかなり小さく、且つ分散も良い状態にしておく必要があると考えている。

第4章 連続鑄造に相当する速さで冷却した鋼塊中のMnSと加工、焼鈍工程におけるMnSの状態

通常の成分組成よりもMnとSを減らし、熱力学的に1250℃でMnSが地に固溶すると考えられる成分で、連鑄スラブに相当する速さで冷却した鑄片を作り、MnSの各工程における基本的な状態の変化を観察した。1250℃程度の加熱温度ならば、結晶粒の粗大成長の問題は全くないと考えられ、連鑄スラブ中のMnSは鑄造のままの状態でも極めて小さく、全面に分散していることを認めた。この様な微細なMnSでも鑄造のままの鑄片を加熱しただけでは熱力学的に固溶すると予想した1250℃でも固溶し難く、温度を上げ、これを無理に固溶させようとするれば、厚いスラブの中の微細なMnSは粗大化し、大型鋼塊と同じ様に溶体化処理しなければならない逆効果を認めた。

しかしこの様な鑄片スラブ中に微細に分散したMnSは熱延前に完全に固溶させてから熱延しなくとも、1250℃の粗熱延中に地に溶け込んだものと推察され、熱延板では200～1000Åの粒子となって析出分散していることを認めた。又これらの微細なMnSとは別に、鑄片スラブの中

心濃厚偏析帯の大きなMnSは圧延と再結晶によって、或る程度細かくしておけばよく、最終工程で除去する際に拡散し易い程度の大きさにしさえすれば良いと考えられ、再結晶のインヒビターとして有効な程微細にする必要はないものと考えている。

第5章 冷却速度の速い偏平鋳片中のMnSとMnSの溶体化処理効果について

厚さを薄くし、鋼鋳型に鋳造した偏平鋳片は中心偏析が少なく、第4章で用いたスラブと同じ様にMnSは微細に分散したものであった。第5章ではこの様な偏平鋳片を用いて、第4章と同じ様に、結晶粒が粗大化しない様な温度で粗熱延した後、溶体化処理の影響を調べ、溶体化処理効果の意義を述べている。

溶体化処理の効果は一般に分散相介在物の地への固溶と析出分散の現象のみしか議論されていないが、一般には固溶した後に拡散が伴い、その程度は熱延後の分散相に大きい影響を与えるものと考えられた。1350℃でMnSを溶体化処理する工程を加えた場合には、再析出した時のMnS粒子のサイズ分布は一つの或る範囲にピークが出来、写真の上では綺麗に粒度が揃って見え、一見良い結果が得られそうに見える。しかし二次再結晶のインヒビターとして望まれるMnS粒子のサイズが500Å以下であるとすれば、500Å以下にピークがなければ好ましくない。500Å以下にピークを誘導する事が出来ないならば、むしろ粒子サイズ分布に大きなピークを含まず、平坦な粒子サイズ分布を生じ、500Å以下の粒子もかなり含む様な処理工程の方が良いと考えられた。

第6章 MnS並びにAlNの複合効果

・ 連続鋳造スラブを直接加熱して、熱延する場合、1250℃程度ならば集合組織に問題なく、圧延と破碎と再結晶によって、鋳片の時に既に微細であったMnSを更に細かく均一に分散して、方向性珪素鋼板を製造し得ることを述べたが、磁性の良い製品を得るためには何らかの手段が更に必要と考えられた。

本章では3%Si-Feに若干のAlを添加し、MnSとAlNを複合してインヒビターとして用いた時の効果と急冷された薄い鋳片を製造工程の出発点とした時の効果について述べ、又この際、急冷薄鋳片を通常の製造方法の熱延板の代りとして用いて、熱延板では組織が複雑なために理解し難かった r 相の状態の変化とAlNの分散との関連についても明らかにした。MnSと同様にAlNも α 相に完全に固溶する温度は熱力学的検討結果から、可成り高温である事がわかったが、AlNについては高温に加熱して全部のAlNを完全に固溶する必要がないものと考えられた。0.05% C程度の炭素含有量で、 r 相の量が最大20%以上となる1150℃程度まで温度を上げ、熱力学的計算から r 相が α 相よりも約10倍AlNを固溶する事を利用して、AlNを r 相に飽和する迄固溶し、冷却過程で析出する微細なAlNを有効利用すれば良い。しかしそのためには予めなるべく小さいオーステナイト結晶粒を均一に分散させ、電子顕微鏡の視野でAlNの無駄な偏析を生じない様にしておかなければならない事を明らかにした。ところでAlの含有量が適当であれば、オーステナイト結晶粒はAlNによって成長が阻止され、結晶粒が小さくなる事が良く知られており、この様なAlNの利用によって均一に細かく分散させた r 相から、インヒビター

に利用出来る様な極めて微細な AlN を $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態時に析出させ、二次再結晶のインヒビター として有効利用する事が可能である事を述べた。この考え方は通常の連铸スラブを出発素材とした製造工程にも適用出来るが、より速く冷却された薄い連铸スラブ程好都合であり、熱間圧延を省略した工程で、析出処理のみを行った方法でも、極めて良い磁性の製品を製造出来る事を示した。

第 7 章 は以上をまとめた総括および結論である。

審 査 結 果 の 要 旨

方向性珪素鋼板は、bcc構造のFe-3%Si合金に対して強度の圧延と焼なましを繰り返して、結晶の磁化容易軸(<100>方位)を圧延方向にそろえて透磁率の向上をはかったものである。しかしbcc金属の圧延・焼なましによる再結晶集合組織の主軸は一般に<110>方位であり、<100>方位を主軸とする集合組織の形成機構に関しては不明な点が多い。著者は珪素鋼中に微細に分布しているMnSとAlNが結晶粒界の移動過程に対して重要な役割を果たすものと考えて、これらの介在相が珪素鋼の凝固とその後の圧延・焼なましの各製造工程において、どのような形態と分布をとるかを詳細に調べ、(110)<100>方位に集積したいわゆるGoss集合組織を得る方策について検討を重ねてきた。本論文はその成果をとりまとめたもので全編7章よりなっている。

第1章は緒言で、本研究の企画されるに至った経緯が述べられている。

第2章では、珪素鋼中に存在するMnSとAlNの形態の分布を明確にするための研究法について述べ、それぞれの相を選択的に採取するレプリカ法を提示し、透過電子顕微鏡によって観察と同定を行う手法を確定している。

第3章から第5章までの各章では、凝固、圧延、焼なましの各中間段階におけるMnSの状態を調べ、MnSが500Å以下の微細な分散相として存在すると、900℃以下の温度における結晶粒成長を抑制する効果が著しいこと、900~1100℃の焼なまし温度ではMnSは粗大化し、一部は基質中に固溶して、結晶粒成長に対する抑制効果を失い、2次再結晶が起る結果、<100>方位を主軸とする集合組織が形成されることを明らかにしている。さらに大型鋼塊を徐冷した場合に発生する直径1μm以上のMnSは1250℃以上に加熱しても完全には固溶せず、その上、圧延・焼なましによって微細化し難いことを示し、従来のように大型の鋼塊を素材とするよりも、連続铸造または薄い偏平铸型への铸造によって急冷凝固すれば、MnSは極めて微細になり、その後の圧延・焼なましによって<100>方位への集積が有効に行われ得ることなどを明らかにしている。

第6章ではAlNの効用について検討した結果を述べている。珪素鋼にあらかじめ少量の炭素を添加し、焼なまし温度において基質の一部をfcc相に変態させると、fcc、bcc両相に対するAlNの固溶度の相違により100~200Åの微細なAlNが析出する。この微細なAlNの存在によって、中間焼なましならびに脱炭処理の各段階における結晶粒の成長が抑制され、最終工程の高温焼なましにおいてAlNが凝集、固溶すると、2次再結晶が起って集積度のよい<100>方位の集合組織が得られることを明らかにしている。

第7章は、総括と結論である。

以上要するに、本論文は従来の経験に基づく方向性珪素鋼板の製造工程について、金属組織学的な検討を加え、介在物の微細な分布状態を制御することによって的確な集合組織を得る方策を明らかにしたもので金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文とし合格と認める。